

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149950

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-326431

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY
CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1998

(72)Inventor : KITANO SHINYA

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a discharge characteristic at high capacity and a high rate by covering each particle surface of a high-capacity positive electrode active material with magnesium-containing cobalt acid lithium that is excellent in electron conductivity and has a single layer structure.

SOLUTION: Each particle surface of $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.15$, M is a metal excluding Co and Ni) is provided with a positive electrode active material covered with magnesium containing cobalt acid lithium having a single layer structure. A coprecipitation method is used for the synthesis of the positive electrode active material, and an aqueous solution in which nickel nitrate and cobalt nitrate are dissolved is kept at 30°C, a sodium hydroxide aqueous solution is dripped into it, and hydroxides of nickel and cobalt are produced by coprecipitating them. Then, the positive electrode active material is synthesized by adding water to the nickel-cobalt hydroxide to form a dispersed solution, by dripping a sodium hydroxide aqueous solution and an aqueous solution in which cobalt nitrate and magnesium nitrate are dissolved into it, and by depositing a magnesium-cobalt hydroxide on the surface of the nickel-cobalt hydroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-149950
(P2000-149950A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000. 5. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		C 5 H 0 1 4
	10/40	10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-326431

(22) 出願日 平成10年11月17日 (1998. 11. 17)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地

(72) 発明者 北野 真也

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地 日本電池株式会社内

F ターム (参考) 5H003 AA01 AA02 BB05 BC01 BC05

BD00 BD03

5H014 AA02 EE10 HH00

5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL12 AM05

AM07 DJ16 DJ17 HJ02

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量かつハイレート時の放電特性に優れた
非水電解質二次電池を提供する。【解決手段】 本発明になる非水電解質二次電池は、Li
 $\text{Ni}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、
MはCo, Ni以外の金属) の粒子表面が単層構造の $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}$
 g_xO_2 ($0.01 \leq x < 0.1$) で被覆された正極活物質
を備えたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 、MはCo、Ni以外の金属)の粒子表面が単層構造の $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x < 0.1$)で被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の急激な小型軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。

【0003】これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、非水電解質二次電池の正極にコバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物又はスピネル型リチウムマンガン酸化物を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能な炭素材料やスズ酸化物などを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池が実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この非水電解質二次電池、特に正極活物質としてリチウムニッケル系複合酸化物を使用する電池では、リチウムコバルト系複合酸化物使用する電池に比べ高容量化が期待できる。しかしながら、放電末期において分極による電圧降下が著しく大きいため、ハイレート放電時の特性が劣るといった問題がある。そこで、本発明の目的とするところは、高容量かつハイレート時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質二次電池は、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 、MはCo、Ni以外の金属)の粒子表面が単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウムで被覆された正極活物質を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、好適な一実施の形態を用いて本発明を説明するが、本発明の趣旨を越えない限

り、以下に限定されるものでないことはいふまでもない。本発明になる非水電解質二次電池は、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 、MはCo、Ni以外の金属)の粒子表面が単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウムで被覆された正極活物質を備えたことを特徴とするものであり、高容量の $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 正極活物質の粒子表面を電子導電性に優れた単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$) で被覆することにより、正極活物質の電子伝導度を向上することができる。その結果、活物質の粒子間の抵抗を小さくすることができ、ハイレート時の放電特性を改善することができる。表1に単層構造のマグネシウム含有コバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$) のMgの組成比 (x) と、電子伝導度、放電容量及び容量劣化率(20サイクル後)との関係を示す。これらの電気化学的特性については、3端子ガラスセルを用いて測定を行なった。正極を製作するにあたっては、正極材料にマグネシウム含有コバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$; ただし、Xは0、0.01、0.03、0.05、0.10、0.15) を使用し、このマグネシウム含有コバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$; ただし、Xは0、0.01、0.03、0.05、0.10、0.15) の粉末88重量部と、導電助剤であるカーボンブラック7重量部と、結着材であるポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン溶液を適宜加えながら混練してスラリーを作製した。そして、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で真空乾燥させてそれぞれの正極を作製した。上記で作製した正極を作用極に用い、リチウム金属電極を対極と参照極とに用いた。電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させた溶媒を用いた。充放電試験は、上記で作製した3端子ガラスセルを用いてそれぞれについて行なった。充電電流は、0.5mA/cm²とし、リチウム金属に対して4.3Vまで充電した後、0.5mA/cm²の放電電流でリチウム金属に対して3.0Vまで放電した。また、サイクル試験はこの操作を繰り返すことによって行なった。電子伝導度測定用試料は、上記で合成した $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ を4mm×5mm×20mmの角柱に加圧成形後、800℃で12時間焼結させた後、金ペーストを両端に塗布後、ペーストを乾燥固化させてそれぞれ製作した。電子伝導度測定は、二端子法によりドライ雰囲気(露点-60℃以下)下で直流法を用いて測定を行なった。

【0007】

【表1】

X	電子伝導度	放電容量	容量劣化率 (20 サイクル後)
0	1.9×10^{-4}	147	10.5
0.01	9.7×10^{-2}	149	9.6
0.03	1.0×10^{-1}	143	10.1
0.05	1.1×10^{-1}	140	11.3
0.10	5.3×10^{-2}	134	14.2
0.15	4.1×10^{-3}	129	15.5

【0008】表1より、被覆するマグネシウム含有リチウムコバルト酸のMgの組成比Xが、原子比で0.01以上0.1未満、より好ましくは0.01以上0.03以下とするのが望ましいことがわかった。この範囲であれば電子伝導度、放電容量及び容量劣化率(20サイクル後)の全てにおいて良好な性能を示すことが明らかである。次に、本発明になる正極活物質を合成した。すなわち、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の合成には、共沈法を用いて行なった。まず、0.8mol/lの硝酸ニッケルと0.2mol/lの硝酸コバルトを溶解させた水溶液を30℃に保ち、水酸化ナトリウム水溶液を滴下することによりpHを10～13として、ニッケルとコバルトの水酸化物($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$)を共沈させ生成した。次に、この2mol/lのニッケルコバルト水酸化物に水を加え分散液とし、この分散液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下することによりpHを10～13に保ちながら、この分散液に0.99mol/lの硝酸コバルトと0.01mol/lの硝酸マグネシウムとを溶解させた水溶液を滴下し、ニッケルコバルト水酸化物の表面にマグネシウムコバルト水酸化物を析出させて、マグネシウムコバルト水酸化物で被覆されたニッケルコバルト水酸化物を合成した。このとき、硝酸コバルトと硝酸マグネシウムとを溶解させた水溶液の滴下量は、分散液に加えたニッケルコバルト水酸化物のモル数に対して1モル%となるようにした。ここで、水酸化物の組成は、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マグネシウム溶液の濃度を調整することにより調整することができ、また、被覆量は、硝酸コバルトーマグネシウム

水溶液の滴下量を調整することにより調整することができる。次に、合成した水酸化物を水洗、乾燥を行なった後、このマグネシウムコバルト水酸化物で被覆されたニッケルコバルト水酸化物に水酸化リチウムをマグネシウムコバルト水酸化物で被覆されたニッケルコバルト水酸化物1モルに対し水酸化リチウムが1モルになるように混合し、酸素や空気などの酸化雰囲気中、600～900℃で24時間焼成することにより、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を合成した。なお、第三元素のMを添加した $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_x\text{M}_z\text{O}_2$ を合成する場合は、ニッケルコバルト水酸化物を合成する際に第三元素のMを添加することにより合成することができる。上記の共沈法により合成した、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ について電子伝導度とハイレート時の放電容量および充放電特性について上記と同様の方法で測定を行なった。また、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ について、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の被覆量が $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ ： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のモル比で5：95、10：90、20：80、30：70、40：60、50：50としたものを上記同様の手法にて調整し、同様の試験を行った。この結果を表2に示す。なお、充電電流は0.5mA/cm²とし、リチウム金属に対して4.3Vまで充電した後、5mA/cm²の放電電流でリチウム金属に対して3.0Vまで放電した。また、サイクル試験はこの操作を繰り返すことにより行なった。

【0009】

【表2】

被覆層のモル比	電子伝導度 (S/cm)	5.0mA/cm ² での放電容量 (mAh/g)	容量劣化率(%) (20 サイクル後)
0 : 100	3.4×10^{-4}	154	9.8
1 : 99	5.6×10^{-5}	159	9.1
5 : 95	3.7×10^{-2}	162	8.1
10 : 90	7.8×10^{-2}	166	7.4
20 : 80	8.4×10^{-2}	161	7.6
30 : 70	9.1×10^{-2}	157	8.3
40 : 60	9.3×10^{-2}	154	8.5
50 : 50	9.5×10^{-2}	145	9.2

【0010】表2より、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で被覆することにより、電子伝導度が向上することがわかった。また、被覆層のモル比が5%までは放電容量が増加しているが、被覆層のモル比を更に増やすと放電容量は減少している。これは、容量の小さい $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の割合が増えるためである。また、被覆層の割合が増えるにしたがい、ハイレートでの放電特性が向上することが明らかとなった。一方、サイクル特性は、被覆層のモル比が5から20%の範囲で良好な特性を示している。以上のように、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の被覆量は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ に対してモル比で1%~40%の範囲とすることにより、優れた効果を得ることができる。より好ましくは5%~20%にするのがよい。なお、被覆方法としては上記の方法に限定されることなく公知の方法が使用できる。また、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 、MはCo, Ni以外の金属)の第三元素であるMとしては、ニッケルーコバルト水酸化物と共沈することのできる金属であれば特に限定されないが、より好ましくは、Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Cr、Cuが良い。また、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 、MはCo, Ni以外の金属)及び $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x < 0.1$)において、示した組成においては上記と同様の結果が得られる。加えて、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}$ ($0.15 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 、MはCo, Ni以外の金属)の粒子としては一次、二次粒子どちらであってもよいが、好ましくは一次粒子のほうがよい。加えて、本発明にかかる正極活物質は電子伝導性に優れるため、従来正極合剤層に含有するアセチレンブラックや金属粒子等の導伝助剤量を減らすことができる。この減少分を正極活物質に置き換えればさらなる高容量化が可能である。電池の形状としては、角形、円筒形、コイン形またはペーパー形等形状はどんなものであってもよいし、電池の構造、正極や負極の構造、構成についても限

定されるものではない。本発明になる非水電解質二次電池においては、その構成として正極、負極及びセパレータと非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータ、有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせであっても構わない。むしろ、イオン導電性の固体電解質であれば非水電解液は不要な構成となる。さらに、セパレータあるいはセパレータとしての有機又は無機固体電解質、並びに非水電解液、電解質塩等は、いずれも公知のものの使用が可能である。

【0011】さらに、有機溶媒も基本的に限定されるものではない。従来リチウム電池に用いられているものであれば本発明と同様の効果が得られる。例えば溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホランなどの高誘電率溶媒に1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォルメートなどの低粘度溶媒を混合したものが用いることができる。

【0012】本発明において、非水電解質リチウムイオン二次電池に適用する場合、負極のホスト物質はリチウムイオンを吸蔵、放出できるものであればいかなるものでもかまわないし、たとえば、コークス、カーボン、アモルファスカーボン、 SnO 、 SnO_2 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ (M=Hg, P, B, Si, Ge又はSb、ただし $0 \leq x < 1$)、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Hg, P, B, Si, Ge又はSb、ただし $0 \leq x < 1$)、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$ (M=Mg, P, B, Si, Ge, Sb, As又はMn、ただし $0 \leq x < 3$)、 LiSiO_2 、 SiO_2 又は LiSnO_2 の中から選ばれ

る1種又は2種以上であることを例示することができる。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、高容量かつハイレート

時の放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。よって、本発明の工業的価値は極めて高い。